Über die Zustandsgleichung schwachkomprimierter Gase

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

Hans Tanner
aus Rüfenach (Aargau)

Mit 11 Figuren

BASEL
Basler Druck- und Verlagsanstalt
1912

Über die Zustandsgleichung schwachkomprimierter Gase

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

Hans Tanner
aus Rüfenach (Aargau)

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Mit 11 Figuren

BASEL
Basler Druck- und Verlagsanstalt
1912

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. Hagenbach und Dr. Von der Mühll.

Basel, den 8. Januar 1912.

Rud. Fueter,
Dekan.

Meinen lieben Eltern

und Geschwistern

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546706_0087

Einleitung.

Es ist vielfach versucht worden, auf theoretischem Wege eine Zustandsgleichung aufzustellen, welche quantitativ bessere Übereinstimmung mit dem Experiment liefert als die Gleichung von van der Waals. Da dieselbe in qualitativer Hinsicht die tatsächlichen Verhältnisse im ganzen Gebiet des flüssigen und festen Zustandes vollständig richtig wieder gibt, ist bei diesen Versuchen im Allgemeinen an den Grundlagen der van der Waals'schen Theorie festgehalten worden. Es hat sich demgemäss bei der Behandlung dieser Fragen mehr darum gehandelt, jene Grundlagen exakter auszuarbeiten. Das ist hauptsächlich auf zwei verschiedene Weisen geschehen.

In der Zustandsgleichung von van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)\left(v - b\right) = R\,T$$

sind beide Korrektionsglieder $\frac{a}{v^2}$ und b durch Vernachlässigungen erhalten worden, so dass sowohl bei der Berechnung des Attraktionsgliedes $\frac{a}{v^2}$, als auch bei derjenigen der Volumenkorrektion b, eine präzisere Behandlungsweise einsetzen kann. In beiden Richtungen ist schon von vielen Physikern gearbeitet worden. Eine genauere Bestimmung des Gliedes $(v—b)$ hat die gewünschte Verbesserung nicht gebracht; diejenige des Attraktionsgliedes aber erfordert, dass das Anziehungsgesetz analytisch genauer formuliert, d. h. eine neue Hypothese für ein solches aufgestellt werde.

Das Nächstliegende war, in Analogie mit dem Newtonschen Attraktionsgesetz, ein Anziehungsgesetz von der Form $f(r) = \frac{k}{r^n}$ anzunehmen. Man kann aber zeigen, dass in der kinetischen Gas-Theorie Werte von $n \geqq 4$ zu Resultaten führen, welche der Erfahrung wider-

sprechen,[1]) so dass der kleinste zulässige, ganzzahlige Wert $n = 5$ ist. Nimmt man aber ein Anziehungsgesetz von dieser Form $f(r) = \frac{k}{r^5}$ an, so ist man, um die Integration durchführen zu können, genötigt, in Reihen zu entwickeln. Dadurch verlieren die Konstanten ihre physikalische Bedeutung und die Zustandsgleichung wird auch wegen der schlechten Konvergenz der Reihe viel komplizierter.[2])

Ich habe nun auf den Rat von Herrn Prof. Einstein ein anderes Kraftgesetz gewählt, das diese Nachteile nicht besitzt. Es führt zu einer Zustandsgleichung, welche innerhalb der durch die Theorie gegebenen Grenzen mit der Erfahrung sehr gut übereinstimmt und deren Konstanten eine einfache physikalische Bedeutung haben. Sie gestattet auch einige Schlüsse zu ziehen über die Grösse und den Wirkungsbereich der Kohäsionskräfte, welche für die Behandlung anderer Fragen der Molekularphysik eine wichtige Rolle spielen dürften.

---

[1]) M. Reinganum, Ann. d. Phys. 6, p. 539 1901.
[2]) M. Reinganum, l. c.

Erster Abschnitt.

Herleitung der Zustandsgleichung.

Ich benütze dazu den Begriff des Virials und gehe, analog wie Reinganum,[1]) einen Weg, wie er sich in allgemeiner Weise bei Boltzmann (Gas-Theorie II. Teil, 5. Abschnitt) entwickelt findet.

1. Aufstellung des Virialsatzes.

Wir denken uns eine Anzahl materieller Punkte gegeben, auf welche ganz beliebige Kräfte wirken mögen und fassen irgend einen derselben ins Auge:

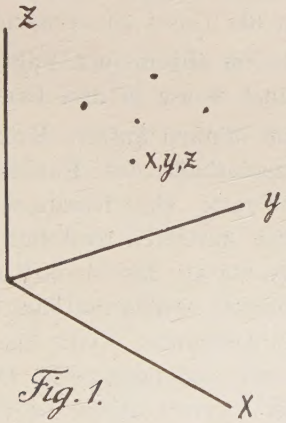


Fig. 1.

x, y, z seien die zur Zeit t auf ein rechtwinkliges, räumliches Koordinatensystem bezogenen Koordinaten;

ξ, η, ζ die Komponenten der zur Zeit t auf diesen Punkt wirkenden Kräfte;

m die Masse dieses Punktes.

[1]) l. c.

Betrachtet man nur stationäre Zustände des Punktsystemes, stellt die Bewegungsgleichungen aller Punkte auf, addiert sie alle und nimmt die Mittelwerte für eine genügend lange Zeit, so kommt man durch einfache mathematische Umformung zu der Beziehung (Boltzmann Gasth. II, p. 141)

$$1) \qquad \Sigma m c^2 + \Sigma \overline{(x\xi + y\eta + z\zeta)} = 0$$

Darin ist $\Sigma m c^2$ die doppelte, kinetische Energie sämtlicher Moleküle.

$\Sigma(x\xi + y\eta + z\zeta)$ nennt man nach Clausius das Virial der auf das System wirkenden Kräfte.

Jetzt wollen wir den Satz (1) auf ein im Gleichgewicht befindliches Gas anwenden. Dabei sollen über die Moleküle und die zwischen ihnen wirkenden Kräfte folgende Annahmen gemacht werden:

1. Die Moleküle sind alle gleich und haben dieselbe Masse m; sie seien unendlich wenig deformierbare, vollkommen elastische Kügelchen, die jedoch nicht so klein sind, dass ihr Volumen gegenüber dem ganzen Volumen des Gases zu vernachlässigen ist.

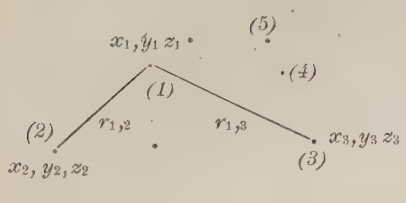
2. Die Kräfte, die im allgemeinen Fall auf ein Molekül wirken, können wir in folgender Weise in drei Gruppen einteilen:

a) Auf jedes Molekül können äussere Kräfte wirken, d. h. Kräfte, deren Ursache ausserhalb des Punktsystems (Gases) liegen; z. B. der äussere Druck. Ihre Komponenten seien X, Y, Z.

b) Es können Kräfte auftreten zwischen den Molekülen selber. Von ihnen nehmen wir an, dass sie in Richtung der Verbindungslinie der Schwerpunkte wirken und ihre Intensität eine Funktion des gegenseitigen Abstandes r sei. Die Kräfte können sowohl abstossende als auch anziehende sein. Die Intensität der abstossenden Kräfte sei gegeben durch die Funktion $f(r)$; diejenige der anziehenden durch $F(r)$. Die abstossenden Kräfte setzen wir positiv, die anziehenden negativ.

Das Virial der gesamten auf die Moleküle wirkenden Kräfte wird so in drei Teile zerlegt:

in das Virial der äusseren Kräfte,
„ „ „ „ inneren, abstossenden Kräfte,
„ „ „ „ inneren, anziehenden Kräfte.



Fassen wir ein Molekül nach dem andern ins Auge und bezeichnen x_1, y_1, z_1; $\xi_1, \eta_1, \zeta_1 \ldots$ etc. die zum Molekül (1, ...) gehörigen Koordinaten und Kraftkomponenten, so ist:

$$
\begin{array}{l|l}
x_1 & \xi_1 = X_1 + \dfrac{x_1 - x_2}{r_{1,2}} f(r_{1,2}) + \dfrac{x_1 - x_3}{r_{1,3}} f(r_{1,3}) + \cdots - \dfrac{x_1 - x_2}{r_{1,2}} F(r_{1,2}) - \cdots \\
x_2 & \xi_2 = X_2 + \dfrac{x_2 - x_1}{r_{2,1}} f(r_{2,1}) + \dfrac{x_2 - x_3}{r_{2,3}} f(r_{2,3}) + \cdots - \dfrac{x_2 - x_1}{r_{2,1}} F(r_{2,1}) - \cdots \\
x_3 & \xi_3 = \text{— — — — — — — — — — — — — — — — —} \\
\vdots & \vdots \\
y_1 & \eta_1 = Y_1 + \dfrac{y_1 - y_2}{r_{1,2}} f(r_{1,2}) + \dfrac{y_1 - y_3}{r_{1,3}} f(r_{1,3}) + \cdots - \dfrac{y_1 - y_2}{r_{1,2}} F(r_{1,2}) - \cdots \\
y_2 & \eta_2 = \text{— — — — — — — — — — — — — — — — —} \\
\vdots & \vdots \\
z_1 & \zeta_1 = Z_1 + \dfrac{z_1 - z_2}{r_{1,2}} f(r_{1,2}) + \dfrac{z_1 - z_3}{r_{1,3}} f(r_{1,3}) + \cdots - \dfrac{z_1 - z_2}{r_{1,2}} F(r_{1,2}) \cdots \\
z_2 & \zeta_2 = \text{— — — — — — — — — — — — — — — — —} \\
\vdots & \vdots
\end{array}
$$

$$
x_1\xi_1 + x_2\xi_2 + \cdots y_2\eta_1 + \cdots z_1\zeta_1 + \cdots = x_1 X_1 + x_2 X_2 + \cdots y_1 Y_1 + y_2 Y_2 +
$$

$$
+ \cdots z_1 Z_1 + z_2 Z_2 + \cdots + \left\{ \frac{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}{r_{1,2}} \right\} f(r_{1,2}) +
$$

$$
\left\{ \cdots \right\} f(r_{1,3}) + \cdots - \left\{ \frac{(x_1 - x_2)^2 + \cdots}{r_{1,2}} \right\} F(r_{1,2}) - \cdots
$$

Wenn man die Ausrechnung so durchführt und berücksichtigt, dass $(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 = r^2_{1,2} \ldots$ etc. ist, so sieht man leicht ein, dass dann das Virial die Form annimmt:

$$
\Sigma(x\xi + y\eta + z\zeta) = \Sigma(xX + yY + zZ) + \Sigma r f(r) - \Sigma r F(r).
$$

Wir können also den Virialsatz in der Form schreiben:

$$2) \qquad \Sigma m \bar{c}^2 + \Sigma(\overline{xX + yY + zZ}) + \Sigma \overline{rf(r)} - \Sigma \overline{rF(r)} = 0.$$

Jetzt kann ein Glied der Gleichung (2) nach dem andern ausgewertet werden.

2. Die kinetische Energie der Moleküle.

Ich nehme der Einfachheit wegen an, dass gerade das „Mol" des Gases vorliege, d. h. soviel Gramme der Substanz, als die Zahl des Molekulargewichtes beträgt. Die Anzahl der Moleküle, welche 1 Mol enthält, sei N. Dann können wir den Ausdruck für die doppelte kinetische Energie $2L$ der Moleküle in der Form schreiben,

$$2L = m\left\{c_1^2 + c_2^2 + \ldots . c_N^2\right\} = m \Sigma c^2$$

und mit Einführung des mittleren Geschwindigkeitquadrates $\frac{1}{N}\Sigma c^2 \quad \bar{c}^2$ erhalten wir

$$2L = N m \bar{c}^2$$

N und m sind Konstanten und von c hat Boltzmann ganz allgemein gezeigt, dass dieser Mittelwert proportional der absoluten Temperatur ist und ganz unabhängig von den inneren Kräften sein muss.[1])

Mit Einführung der allgemeinen Gaskonstanten R erhält man den Ausdruck:

$$c^2 = 3\frac{RT}{M}, \quad \text{wo } M = N m \text{ das Molekulargewicht ist}$$

$$N m \bar{c}^2 = 3 R T$$

$$\boldsymbol{\sum m \bar{c}^2 = 2L = 3 R T.}$$

Damit wäre das erste Glied der Gleichung (2) berechnet.

3. Das Virial der äusseren Kräfte.

Ich nehme an, dass ausser dem auf dem Gefäss lastenden Drucke von der Intensität p pro Flächen-Einheit keine äusseren Kräfte wirken.

[1]) Boltzmann, Gastheorie II, p. 136, p. 150.

Das Resultat, welches man bei der Berechnung des Ausdruckes $\Sigma(xX + yY + zZ)$ erhält, muss unabhängig sein von der Gefässform; sonst würden wir ja für die verschiedenen Gefässformen verschiedene Zustandsgleichungen erhalten. Deshalb wählt man am besten ein parallelepipedförmiges Gefäss von den Kantenlängen a, b, c, da sich dann die Berechnung am einfachsten macht. Drei zusammenstossende Kanten sollen die x, y, z-Achsen darstellen, so dass die beiden zur x-Achse normalen Flächen vom Inhalte bc die Abszisse 0 resp. a haben usw.

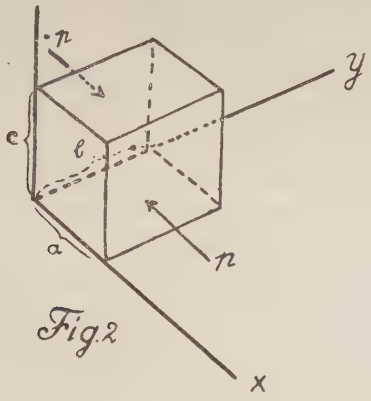


Fig. 2

Dann ist für die

Flächen $\perp$ zur X-Achse: $\Sigma x X = b\,c\,p\,0 + b\,c(-p)\,a = -a\,b\,c\,p$
„ $\perp$ „ Y „ : $\Sigma y Y = c\,a\,p\,0 + c\,a(-p)\,b = -a\,b\,c\,p$
„ $\perp$ „ Z „ : $\Sigma z Z = a\,b\,p\,0 + a\,b(-p)\,c = -a\,b\,c\,p$

$$\Sigma(xX + yY + zZ) = -3\,p\,v;\ da\ \ abc = v$$

Das ist, da die Druckkräfte konstant sind, zugleich der Mittelwert dieser Grösse und somit wäre das zweite Glied von Gl. (2) bestimmt.

4. Ein neues Attraktions-Gesetz.

Um die folgenden Glieder berechnen zu können, ist es nötig, anzugeben, welche Annahmen über die zwischen den Molekülen wirkenden Kräfte gemacht werden.

Mit allen bis jetzt gemachten Hypothesen befinden wir uns noch ganz auf dem Boden der van der Waals'schen Theorie. Dasselbe gilt auch noch für die Abstossungskräfte, über die wir folgende Annahmen machen:

Die Abstossungskräfte sollen elastische Momentankräfte sein, d. h. die Kräfte sollen nur während des Stosses der Moleküle wirken, und die Dauer desselben soll vernachlässigt werden können.

In der Wirkungsweise der Anziehungskräfte dagegen gehen wir, wie oben erwähnt, etwas andere Wege. Van der Waals nimmt bekanntlich an, dass sich die Wirkung der Kohäsionskräfte im Innern eines Gases aufhebe und bringt nur ein Korrektionsglied an, herrührend von denjenigen Molekülen, die sich in der Nähe der Wandungen befinden. Diese stehen nur nach einer Seite hin unter der Wirkung der Kohäsionskräfte und liefern deshalb eine Komponente welche nach dem Innern des Gases gerichtet ist.

Es ist klar, dass diese Annahme dem wirklichen Verhalten um so besser entspricht, je komprimierter ein Gas ist und auf je weitere Distanz man die Kohäsionswirkung annimmt. Bei immer grösserer Verdünnung desGases ist anderseits dieseVernachlässigung sicher nicht mehr zulässig, sondern die Anziehungskräfte haben auf die Anzahl der Stösse einen Einfluss, der nicht unberücksichtigt bleiben darf. Diese gegenseitige „planetarische" Beeinflussung der Moleküle ist schon von mehreren Physikern in Rechnung gezogen worden, hat aber erst durch Reinganum[1]) eine konsequente Durchführung erfahren. Van der Waals konnte durch seine Rechnungsweise die Annahme eines bestimmten Gesetzes für die Attraktionskräfte umgehen. Sobald man aber die planetarische Beeinflussung berücksichtigen will, ist man gezwungen, eine solche Hypothese zu machen. Reinganum wählte ein Wirkungsgesetz von der Form $f(r) = \frac{k}{r^q}$ wo aber $q > 4$ sein muss, was die bereits in der Einleitung hervorgehobenen Nachteile mit sich bringt.

Das Attraktionsgesetz, welches der neuen Zustandsgleichung zu Grunde liegt, beruht auf folgenden Annahmen:

Die molekularen Anziehungskräfte sollen nur auf einem ganz beschränkten Bezirk wirken, derart, dass man sich um jedes Molekül eine Kugelschale von unendlich kleiner Dicke denkt und annimmt,

[1]) l. c.

ein Molekül werde von einem andern nur solange angezogen, als sein Schwerpunkt sich innerhalb dieser Kugelschale befindet.

Es ist wohl wahr: dieses Wirkungsgesetz lässt keine einfache, mechanische Interpretation zu (den Mangel haben übrigens auch alle anderen Kraftgesetze von der Form $f(r) = \frac{k}{r^q}$, wo $q > 2$). Deshalb ist es natürlich sehr unwahrscheinlich, dass die Kohäsionskräfte wirklich nach diesem Gesetz wirken. Aber darum handelt es sich auch nicht; die Frage ist: wie können wir das wirkliche Kraftgesetz, das wir ja gar nicht kennen und das vielleicht, auch wenn wir es kennen würden, für die Rechnung zu kompliziert wäre, am einfachsten und in genügender Annäherung ersetzen. Dass das in der Tat mit unserer Hypothese der Fall ist, zeigt ein Vergleich der experimentellen Daten mit den Resultaten, die sich aus unserer Zustandsgleichung berechnen lassen. Auch sind die Werte, welche man für die Konstanten erhält, von der zu erwartenden Grössenordnung. Wie man sich die Anziehung auf den Raum einer Kugelschale begrenzt denkt, kann etwa auf folgende Weise anschaulicher gemacht werden. Eine scharfe Grenze für den Minimalradius der Kohäsionskräfte erhalten wir ohne weiteres in dem Werte σ, dem Molekular-Durchmesser; denn näher als auf diesen Abstand können die Moleküle überhaupt nicht kommen. Anderseits lassen es die bis jetzt verwendeten Kraftgesetze und andere Betrachtungen der Molekularphysik als wahrscheinlich erscheinen, dass die Anziehungswirkung mit der Entfernung sehr rasch abnimmt,[1]) so dass für das tatsächliche Verhalten mit grosser Wahrscheinlichkeit angenommen werden darf, dass die Wirkung auf eine Sphäre beschränkt ist, deren Radien von der Grössenordnung der Molekülradien sind. Diese Arbeit der Anziehungskräfte im Raume dieser Kugelschale von endlicher Dicke ersetzen wir, um die Rechnung zu vereinfachen, durch eine Arbeit von äquivalentem Werte, die aber geleistet werden soll im Raume einer Kugelschale, deren Dicke ε sehr klein ist gegen den Molekülradius. Diesen Raum, welcher durch die Kugeln vom Radius a und $a + \varepsilon$ begrenzt sei, nennen wir die Wirkungssphäre der Kohäsionskräfte. Jetzt können wir zur Berechnung der zwei folgenden Glieder gehen, zur Auswertung der Ausdrücke:

$$\Sigma \overline{r f(r)} \quad \text{und} \quad \Sigma \overline{r F(r)}.$$

[1]) A. Einstein, Ann. d. Phys. **34**, p. 165 und 170. 1911.
J. D. Van der Waals, Zeitschr. f. physik. Chem. **13**, p 696. 1894.

Dazu müssen wir erst ausrechnen, wieviel Moleküle in jedem Moment sich in Wechselwirkung befinden; denn die obigen zwei Summen sind ja zu nehmen über alle in Wechselwirkung befindlichen Moleküle.

5. Anzahl der Molekülpaare in Wechselwirkung.

Dieses Problem ist ganz allgemein von Boltzmann gelöst worden; für eine ausführlichere und strengere Darstellung muss ich auf seine Gastheorie II. Teil p. 143 u. ff. verweisen.

Man kann sagen, dass sich zwei Moleküle in Wechselwirkung befinden, wenn ihre Mittelpunkte einen gewissen Abstand r voneinander haben. Es ist also zu bestimmen, wieviel Molekülpaare sich in jedem Momente in dieser gegenseitigen Entfernung voneinander befinden.

Wir denken uns dazu um jedes Molekülzentrum eine Kugelschale gelegt mit den Radien r und $r+dr$ und können uns dann auch so ausdrücken: Alle Moleküle die mit einem bestimmten, ins Auge

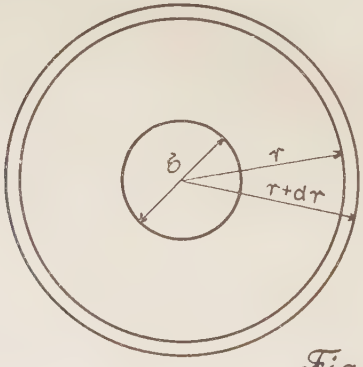


Fig.3

gefassten Moleküle in Wechselwirkung sind, müssen die Zentren innerhalb jener Kugelschale haben, welche begrenzt wird, durch die Kugeln vom Radius r und $r+dr$. Wir haben also zu berechnen, wieviel Molekülzentren sich durchschnittlich in jedem Momente in diesen Kugelschalen befinden. Um diese Zahl zu erhalten, denken wir uns

zuerst, dass zwischen den Molekülen keine anderen Kräfte wirken, als diejenigen, welche beim Zusammenstoss auftreten. Dann sind für den Mittelpunkt irgend eines Moleküls alle Stellen des ganzen Raumes gleich wahrscheinlich, und da die Anzahl der Moleküle des Gases eine ungeheuer grosse ist, so können wir jedenfalls folgendes sagen: Greift man irgend zwei Volumina heraus, so verhalten sich die Volumina wie die Anzahl der Molekülzentren, die sie enthalten. Diese Proportion können wir benutzen; denn wir kennen die Anzahl N der Moleküle des Mols eines Gases, wir kennen das Volumen v des Gases (den möglichen Raum für die Molekülzentren), den Raum aller Kugelschalen $4\,\pi\,r^2\,dr\,N$ (den sogenannten günstigen Raum) und erhalten für die Anzahl dn, der Moleküle in Wechselwirkung:

$$\frac{4\,\pi\,r^2\,dr\,.\,N}{v} = \frac{dn}{N}$$

daraus:

$$\text{Anzahl der Moleküle in Wechselwirkung} = \frac{N^2\,4\,\pi\,r^2\,dr}{v}.$$

Die Anzahl der Molekülpaare in Wechselwirkung ist dann:

$$\frac{2\,\pi\,N^2\,r^2\,dr}{v}.$$

Das wäre also die Anzahl der Molekülpaare, wenn keine Anziehungskräfte wirken; treten solche auf, so wird dadurch die Anzahl vergrössert. Das sogenannte Boltzmann'sche Gesetz gibt nun an, wie man die Anzahl der Molekülpaare mit Kraftwirkung berechnet aus derjenigen Anzahl, welche man erhält, wenn keine Kräfte auftreten.

Das Gesetz gibt an, dass man diese Anzahl mit dem Faktor

$$e^{-\frac{1}{\Theta}\psi(r)}$$

zu multiplizieren hat, wo $\psi\,(r)$ die Arbeit bedeutet, welche geleistet werden muss, wenn sich ein Molekül einem andern, in Ruhe gedachten nähert und zwar von einer Entfernung, wo beide keine Kraftwirkung aufeinander ausüben, bis zur Entfernung r. Dabei bedeutet Θ den Ausdruck $\frac{R\,T}{N}$ also nach Absatz 2) $\frac{2}{3}$ der mittleren kinetischen Energie eines Moleküls.

Wir erhalten also damit für die Anzahl der sich in Wechselwirkung befindenden Molekülpaare den Ausdruck:

$$3) \qquad \frac{2\pi N^2 r^2 dr}{v} \cdot e^{-\frac{1}{\Theta}\psi(r)}$$

und können uns jetzt an die Bestimmung der weiteren Glieder unserer Virialgleichung (2) machen. Wir haben dazu nur $f(r)$ resp. $F(r)$ mit dem Ausdruck (3) zu multiplizieren und bezüglich r zwischen den durch unsere Annahmen bedingten Grenzen zu integrieren.

6. Das Virial der Abstossungskräfte.

Dazu müssen wir uns zuerst fragen: welches sind in diesem Falle die Grenzen von r, d. h. wann beginnt die Wirkung der Abstossungskräfte und wann hört dieselbe wieder auf? Wir können sagen: Für $r = \sigma$ beginnt sie, denn dann kommen die Moleküle

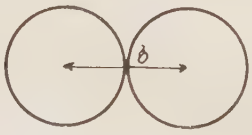


Fig. 4

gerade in Kontakt, und wenn wir sie als unendlich wenig deformierbar annehmen, können sie sich nicht näher kommen als auf den Zentralabstand $\sigma - \delta$ wo δ klein ist gegenüber σ, somit wird

$$(4) \qquad \Sigma \overline{r f(r)} = \frac{2\pi N^2}{v} \int_{\sigma-\delta}^{\sigma} r^3 f(r)\, e^{-\frac{1}{\Theta}\psi(r)}\, dr$$

Jetzt müssen wir an die Auswertung dieses Integrales gehen. Dabei ist $\psi(r)$ die geleistete Arbeit; sie zerfällt in zwei Teile: der eine Teil kommt her von der Wirkung der Anziehungssphäre, der andere

davon, dass die Moleküle auf die Entfernung r zu bringen sind, wo $\sigma > r > \sigma - \delta$;

also $$\psi(r) = -\int_a^{a+\varepsilon} F(r)\, dr + \int_r^{\sigma} f(r)\, dr.$$

Das erste Glied ist negativ zu setzen; denn es sucht die Koordinaten zu verkleinern.

Da $\int_a^{a+\varepsilon} F(r)\, dr = c$ eine Konstante ist, kann c vor das Integral (4) gesetzt werden. c bedeutet also die Arbeit der Anziehungskräfte, wenn zwei Moleküle zur Berührung gebracht werden oder wenn sie auseinander gerissen werden sollen. Wir erhalten dann

$$\Sigma \overline{r f(r)} = \frac{2\pi N^2}{v} \cdot e^{\frac{c}{\Theta}} \int_{\sigma-\delta}^{\sigma} r^3 f(r)\, e^{-\frac{1}{\Theta}\int_r^{\sigma} f(r)\, dr} \cdot d\psi$$

Da r und σ sich unendlich wenig voneinander unterscheiden, können wir r dort, wo es nicht unter einem Funktionszeichen steht, als σ vor das Integralzeichen nehmen. Dann bleibt:

$$\Sigma \overline{r f(r)} = \frac{2\pi N^2 \sigma^3}{v} e^{\frac{c}{\Theta}} \int_{\sigma-\delta}^{\sigma} f(r)\, e^{-\frac{1}{\Theta}\int_r^{\sigma} f(r)\, dr} dr$$

Um das Integral auszuwerten, machen wir folgende Substitution:

$$\int_r^{\sigma} f(r)\, dr = x;\ dx = -f(r)\, dr$$

Die neuen Grenzen bestimmen sich folgendermassen: für $r = \sigma$ wird $x = 0$; für $r = \sigma - \delta$ wird $x = \infty$; denn die lebendige Kraft, die nötig ist um die Mittelpunkte auf die Distanz $\sigma - \delta$ zu bringen, soll

ja unendlich gross sein, da die Moleküle als unendlich wenig deformierbar vorausgesetzt sind. Das ergibt:

$$\sum r\, f(r) = \frac{2\pi N^2 \sigma^3 e^{\frac{c}{\theta}}}{v} \int_0^\infty e^{-\frac{1}{\theta} x}\, dx$$

Das Integrale $\int_0^\infty e^{-\frac{1}{\theta} x}\, dx$ ergibt den Wert θ

also $$\sum \overline{r\, f(r)} = \frac{2\pi N^2 \sigma^3 \theta}{v} \cdot e^{\frac{c}{\theta}}$$

und $\theta = \frac{R T}{N}$ eingeführt liefert:

$$\sum \overline{r\, f(r)} = \frac{2\pi N \sigma^3}{V} R T\, e^{\frac{c N}{R T}}$$

7. Das Virial der Anziehungskräfte.

$$\Sigma r \overline{F}(r) = \int r F(r)\, dn$$

Da die Anziehungskräfte nur in jeder Kugelschale wirken, erhalten wir folgendes bestimmte Integral:

$$\sum r F(r) = \frac{2\pi N^2}{v} \int_a^{a+\varepsilon} r^3 F(r)\, e^{-\frac{\varphi(r)}{\theta}}\, dr$$

Dabei ist $\psi(r)$, die zu leistende Arbeit gegeben, durch

$$\psi(r) = -\int_{r}^{a+\varepsilon} F(r)\, dr$$

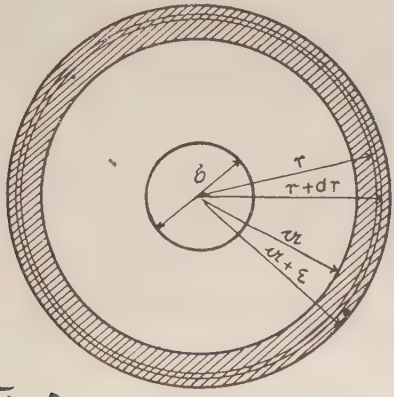


Fig. 5

Setzt man diesen Ausdruck ein und nimmt r, wo es nicht unter einem Funktionszeichen steht, vor das Integral als a, von dem es sich ja nur um unendlich wenig unterscheiden soll; so hat man:

$$\sum r F(r) = \frac{2\pi N^2 a^3}{v} \int_{a}^{a+\varepsilon} F(r)\, e^{\frac{1}{\theta}\int_{r}^{a+\varepsilon} F(r)\, dr}\, dr$$

Zur Auswertung des Integrals benutzen wir die analoge Substitution:

$$\int_{r}^{a+\varepsilon} F(r)\, dr = y;\quad dy = -F(r)\, dr$$

Dann erhält man als neue Grenzen:

für $r = a+\varepsilon$ wird $y = o$; für $r = a$ wird $y = \int_{a}^{a+\varepsilon} F(r)\, dr = c$

und es wird

$$\sum \overline{r F(r)} = -\frac{2\pi N^2 a^3}{v} \int_c^o e^{\frac{1}{\theta} y} \, dy$$

Das Integral $\int_c^o e^{\frac{1}{\theta} y} \, dy$ ergibt $\theta \left(1 - e^{\frac{c}{\theta}}\right)$

Setzt man diesen Wert ein und ersetzt man θ durch $\frac{RT}{N}$ so wird:

$$\sum \overline{r F(r)} = -\frac{2\pi N a^3 RT}{v} \left(1 - e^{\frac{cN}{RT}}\right)$$

8. Aufstellung der Zustandsgleichung.

Jetzt haben wir alle Glieder und wir können die Virialgleichung in der Form schreiben:

$$3 p v = 3 R T + \frac{2\pi N \sigma^3 R T}{v} e^{\frac{cN}{RT}} + \frac{2\pi N a^3 R T}{v} \left(1 - e^{\frac{cN}{RT}}\right)$$

Dividiert man durch 3 und führt folgende Bezeichnungen ein:

$\frac{4}{3}\pi N \sigma^3 = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{\sigma}{2}\right)^2 8 N = 2 b$ gleich Volumen der „Deckungssphären“ oder 8-faches Volumen der Moleküle

$\frac{4}{3}\pi N a^3 = 2 a$ = Volumen der Anziehungskugeln

also $\frac{2}{3}\pi N \sigma^3 = b$ = 4-faches Volumen aller Moleküle.

$\frac{2}{3}\pi N a^3 = a$ = halbes Volumen aller Wirkungssphären,

so erhält man: $p\,v = R\,T + R\,T\,\frac{b}{v}e^{\frac{c\,N}{R\,T}} + \frac{a}{v}\,R\,T\left(1 - e^{\frac{c\,N}{R\,T}}\right)$

setzen wir $C = \frac{N\,c}{R}$ so wird $p\,v = R\,T + \frac{R\,T}{v}e^{\frac{C}{T}}(b - a) + \frac{R\,T\,a}{v}$

Führt man die Grösse $d = a - b$ ein, so können wir unsere Zustandsgleichung in folgenden drei Formen schreiben:

(*I*) $$\underline{p \cdot v = R\,T + R\,T\frac{a}{v} - R\,T\frac{d}{v} \cdot e^{\frac{C}{T}}}$$

(*II*) $$\underline{\frac{p \cdot v}{R\,T} = 1 + \frac{a - d\,e^{\frac{C}{T}}}{v}}$$

(*III*) $$\underline{p + \frac{a}{v^2}\,R\,T\left(e^{\frac{C}{T}} - 1\right) = \frac{R\,T}{v}\left(1 + \frac{b}{v}e^{\frac{C}{T}}\right)}$$ [1])

[1]) Nachdem die vorliegende Arbeit schon fertig war, kam mir eine ziemlich schwer zugängliche Arbeit von J. J. van Laar in die Hände: Sur l'influance des corrections à la grandeur b dans l'équation d'état de M. van der Waals etc. Archives du Musée Teylor II 7, p. 185. 1901.

Herr van Laar kommt im letzten Teil dieser Arbeit zu einer Zustandsgleichung, welche dieselbe mathematische Form hat, wie die hier abgeleitete. Er leitete sie aber nicht unter neuen physikalischen Annahmen ab, sondern behandelt die Frage ganz vom mathematischen Standpunkte aus. Er teilt, um die Ausführung der Integration zu vereinfachen, das ganze Gebiet der Anziehung und Abstossung so in vier Teile, dass er dieselben einzeln integrieren kann und zieht dann zum Schlusse die Konstanten so zusammen, wie es ihm die Rechnung bietet. Deshalb haben für ihn die Konstanten seiner Gleichung keine physikalische Bedeutung, während es gerade der Hauptvorzug unserer Gleichung ist, dass sie wegen der physikalischen Bedeutung ihrer Konstanten uns einen Einblick in die Wirkungsweise der Molekularkräfte und ihre absolute Grösse gestattet.

Zweiter Abschnitt.

Prüfung der Zustandsgleichung.

Jede Zustandsgleichung muss gewisse formale Eigenschaften besitzen, wenn sie im Stande sein soll, die tatsächlichen Verhältnisse wenigstens qualitativ richtig wieder zu geben. Erst wenn sie diese Eigenschaften besitzt, hat es überhaupt einen Wert, zu untersuchen, ob die Gleichung auch in quantitativer Hinsicht befriedigende Resultate liefert. Die Prüfung einer Zustandsgleichung ist also mit der Untersuchung ihrer formalen Eigenschaften zu eröffnen.

Die Prüfung dieser Bedingung kann wohl am einfachsten in folgender Weise geschehen: Bekanntlich gibt keine Zustandsgleichung alle qualitativen Verhältnisse im Bereiche des gasförmigen und flüssigen Zustandes so genau wieder, wie die Gleichung von van der Waals. Ich darf hier wohl folgende darauf bezügliche Stelle von Boltzmann zitieren[1]): „Doch beweist es gewiss den hohen Wert und grossen Nutzen der Waals'schen Theorie, dass dessen Formel im allgemeinen ein ziemlich gutes Bild des Verhaltens der Gase bis zu ihrer Verflüssigung liefert, wenn sie auch nicht durchaus quantitativ mit der Erfahrung stimmt. Man ist auch wohl berechtigt, hieraus zu schliessen, dass sie in ihren Grundzügen kaum je durch eine völlig verschiedene ersetzbar sein wird."

Wir werden also zunächst zeigen, dass unsere Gleichung dieselben formalen Eigenschaften wie die van der Waals'sche Gleichung besitzt und dann zu der quantitativen Prüfung übergehen.

1. Vergleich mit der Gleichung von van der Waals.

Um unsere Zustandsgleichung auf die Form der van der Waals' schen zu bringen, gehen wir aus von der Gleichung (III) p. 21:

[1]) Boltzmann, Gastheorie II, p. 4.

$$p + \frac{a R T (e^{\frac{C}{T}} - 1)}{v^2} = \frac{R T}{v}\left(1 + \frac{b}{v} e^{\frac{C}{T}}\right)$$

oder

$$\left\{ p + \frac{a \cdot RT(e^{\frac{C}{T}} - 1)}{v^2} \right\} \left\{ \frac{v}{1 + \frac{b}{v} e^{\frac{C}{T}}} \right\} = R T$$

oder wenn wir den zweiten Faktor noch umformen:

$$\left\{ p + \frac{a \cdot RT(e^{\frac{C}{T}} - 1)}{v^2} \right\} \left\{ v - \frac{b \cdot e^{\frac{C}{T}}}{1 + \frac{b}{v} e^{\frac{C}{T}}} \right\} = R T$$

Das ist dieselbe Form wie diejenige der van derWaals'schen Gleichung:

$$\left\{ p + \frac{a_1}{v^2} \right\} \left\{ v - b_1 \right\} = R T$$

wobei wir für a_1 und b_1 die Ausdrücke erhalten:

$a_1 = a R T (e^{\frac{C}{T}} - 1)$ eine reine Temperaturfunktion

$b_1 = \frac{b \cdot e^{\frac{C}{T}}}{1 + \frac{b}{v} \cdot e^{\frac{C}{T}}}$ eine Grösse, die sowohl von der Temperatur als auch vom Volumen abhängt.

Diese Abweichung ist aber eine erfreuliche, denn die Untersuchungen seit van der Waals und die inzwischen möglich gewordenen Vergleichungen mit den tatsächlichen Verhältnissen, haben mit Sicherheit ergeben, dass a_1 und b_1 keine Konstanten sein können, sondern dass entweder a_1 oder b_1 oder beide Grössen Funktionen der Temperatur

allein oder von Temperatur und Volumen sein müssen. Reinganum[1]) hat das gezeigt, indem er die Grössen a_1 und b_1 direkt aus den Beobachtungen berechnete. Auf mehr theoretischem Wege erfolgte der Nachweis durch Happel[2]), welcher zeigte, dass die van der Waals'sche Gleichung in der sehr allgemeinen Gestalt:

$$\left\{ p + \frac{f(T)}{v^2} \right\} \left\{ \varphi(v) \right\} = R\,T$$

die tatsächlichen Verhältnisse nicht richtig wieder zu geben vermag.

2. Bestimmung der Konstanten.

Nachdem wir gezeigt haben, dass unsere Zustandsgleichung die erforderlichen formalen Eigenschaften besitzt, können wir an die Bestimmung der Konstanten gehen. Die Form (*II*) unserer Zustandsgleichung lautet:

$$(II) \quad \frac{p\,v}{R\,T} = 1 + \frac{\mathrm{a} - d\,e^{\frac{C}{T}}}{v}$$

Daraus:

$$(II^1) \quad \frac{p\,v^2}{RT} - v = \mathrm{a} - d\,e^{\frac{C}{T}} = A\,(T)$$

(II^1) liefert uns gleich eine scharfe Prüfung unserer Gleichung. Die linke Seite muss bei konstanter Temperatur für alle beliebigen p- und v-Werte denselben Wert geben. Dass diese Bedingung erfüllt ist, werden wir später zeigen.

Wählt man bei konstanter Temperatur 2 Wertepaare $p_1\ v_1$ und $p_2\ v_2$, so liefert uns (II^1)

$$\frac{p_1\,{v_1}^2}{R\,T} - v_1 = A\,(T) = \frac{p_2\,{v_2}^2}{R\,T} - v_2$$

und daraus

$$(\alpha) \qquad R = \frac{1}{T} \frac{p_1\,{v_1}^2 - p_2\,{v_2}^2}{v_1 - v_2}$$

[1]) M. Reinganum, Theorie und Aufstellung einer Zustandsgl. Dissert. Göttingen, p. 30. 1899.
„ „ Ann. d. Phys. **6**, p. 557. 1901.
[2]) Happel, Ann. d. Phys. **13**, p. 340. 1904.

Für dieselben Wertepaare liefert uns (II^1):

$$\left.\begin{aligned} \frac{p_1 v_1}{R T} &= 1 + \frac{A}{v_1} \\ \frac{p_2 v_2}{R T} &= 1 + \frac{A}{v_2} \end{aligned}\right| \quad \text{durch Division}$$

$$\frac{p_1 v_1}{p_2 v_2} = \frac{1 + \frac{A}{v_1}}{1 + \frac{A}{v_2}}$$

daraus:

$$A = \frac{p_1 v_1^2 v_2 - p_2 v_2^2 v_1}{p_2 v_2^2 - p_1 v_1^2} = a - d e^{\frac{C}{T}} \qquad (\beta)$$

Bestimmt man nun die Werte der Grössen A_1, A_2, A_3 ... für die verschiedenen Temperaturen T_1, T_2, T_3.... aus den beobachteten p- und v-Werten, so können wir damit in folgender Weise die Konstanten a, b und C berechnen: Es ist:

$$A_1 = a - d \cdot e^{\frac{C}{T_1}}$$

$$A_2 = a - d e^{\frac{C}{T_2}}$$

also

$$a = A_1 + d e^{\frac{C}{T_1}} = A_2 + d e^{\frac{C}{T_2}}$$

und daraus

$$d = \frac{A_2 - A_1}{e^{\frac{C}{T_1}} - e^{\frac{C}{T_2}}} = \frac{A_3 - A_1}{e^{\frac{C}{T_1}} - e^{\frac{C}{T_3}}}$$

schliesslich erhält man für C die Gleichung:

$$\frac{e^{\frac{C}{T_1}} - e^{\frac{C}{T_2}}}{e^{\frac{C}{T_1}} - e^{\frac{C}{T_3}}} = \frac{A_2 - A_1}{A_3 - A_1} \qquad (\gamma)$$

Aus dieser Exponentengleichung (γ) für C kann mit Hilfe von Näherungsrechnung C ausgerechnet werden. Setzen wir diesen Wert in die oben erhaltene Gleichung:

$$d = \frac{A_2 - A_1}{e^{\frac{C}{T_1}} - e^{\frac{C}{T_2}}} \qquad (\delta)$$

ein, so liefert uns diese die Konstante d, und schliesslich erhalten wir aus C und d

$$a = A_1 + d e^{\frac{C}{T_1}} \quad (\varepsilon); \qquad b = a - d \qquad (\rho)$$

So können wir mit Hilfe der Gleichungen α, β, γ, δ, ε und ρ die numerischen Werte aller Konstanten unserer Zustandsgleichung berechnen.

Um die Berechnung wirklich durchführen zu können, brauchen wir eine Anzahl sehr genau beobachteter Isothermen. Zudem können wir nur Beobachtungen im Gebiete der schwachen Kompression benutzen, da ja unsere Gleichung gemäss den im 1. Abschnitt erörterten Gründen und Vernachlässigungen eine genaue Übereinstimmung nur für grosse Volumina erwarten lässt, eine Erwartung die sich wirklich auch im folgenden bestätigt findet.

Das Beobachtungsmaterial im Gebiete der schwach komprimierten Gase ist sehr gering. Es kommen da hauptsächlich die Untersuchungen von Young[1]) über Isopentan, von Ramsay und Young[2]) über Äther und von Battelli[3]) über Schwefelkohlenstoff in Betracht.

Die Zustandsgleichung soll nun der Reihe nach an diesen drei Substanzen geprüft werden.

---

[1]) S. Young. The Thermal Properties of Isopentan. Proceedings of the Physical Society of London, p. 602. 1894–1895. Übersetzt in Zeitschr. f. phys. Chemie **29**, p. 193. 1899.

[2]) W. Ramsay and Young. A Study of the Thermal Properties of Ethyl Oxide. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, p. 57. 1887.

[3]) A. Battelli. Studio del vapore di solfuro di carbonio rispetto alle leggi di Boyle e di Gay-Lussac. Memorie della Reale Academia delle Scienze di Torino **42**, p. 119. 1892.

3. Prüfung an Isopentan $C_5H_{12\,iso}$.

Das von S. Young innerhalb eines grossen Temperaturbereiches sehr genau untersuchte Isopentan ist schon oft zur Prüfung von Zustandsgleichungen benutzt worden.

Ich benutze in derselben Weise wie Reinganum[1]) die Versuchsreihe VIII, weil sie die grössten Volumina enthält. Es wurden immer 2 Bestimmungen kombiniert und daraus der Wert A berechnet und zwar in der Weise, dass wenn z. B. 12 Bestimmungen bei derselben Temperatur vorlagen, die 1. mit der 7., die 2. mit der 8. etc. kombiniert wurde, weil auf diese Weise die Volumenunterschiede bei den Berechnungen möglichst gleichmässig waren.

Die folgenden Tabellen enthalten die Resultate dieser Berechnungen für verschiedene Temperaturen. Es enthält:

1. Kolonne . . . . . Drucke in mm Hg.
2. „ . . . . . Volumen in cm^3
3. „ . . . . . Werte von —A.

Am Schlusse ist jeweils der Mittelwert von A. angegeben. Die Beobachtungen hat Young auf 1 gr. der Substanz reduziert.

$t=40^0$ Cels.

p	v	—A
827	312,7	14,31
980	261,4	
873	295,5	15,70
1044	244,2	
924	278,5	16,50
1117	227,1	
	Mittel	15,50

$t=50^0$ Cels.

p	v	—A
814	330,0	14,30
1158	227,2	
903	295,6	13,40
1246	210,1	
1015	261,4	13,73
1348	193,0	
1082	244,3	13,40
1468	176,0	
		13,71

[1]) l. c.

t=60° Cels.

p	v	—A
839	330,1	
1397	193,1	11,68
933	295,7	
1524	176,1	11,40
1049	261,5	
1673	159,0	11,75
1199	227,3	
1857	141,9	11,86
1290	210,2	
1964	133,4	11,68
		11,67

t=70° Cels.

p	v	—A
866	330,2	
1444	193,1	11,20
965	295,7	
1574	176,1	11,93
1085	261,6	
1732	159,0	11,56
1239	227,3	
1922	142,0	11,12
1334	210,2	
2164	124,9	10,98
		11,36

t = 80° Cels.

p	v	—A
893	330,2	
1492	193,2	10,11
993	295,8	
1627	176,2	10,11
1118	261,7	
1789	159,1	10,58
1277	227,4	
1988	142,0	10,48
1377	210,3	
2236	124,9	10,40
		10,34

t = 90° Cels.

p	v	—A
920	330,3	
1537	193,2	10,16
1024	295,9	
1678	176,2	10,18
1152	261,7	
1846	159,1	10,01
1317	227,4	
2054	142,0	10,03
1418	210,3	
2314	124,9	9,12
		9,90

t = 100° Cels.

p	v	—A
822	382,2	9,51
1462	210,4	
860	365,0	9,95
1548	193,2	
947	330,4	8,86
1732	176,3	
1054	296,0	9,47
1904	159,2	
1186	261,8	9,18
2120	142,1	
		9,39

t = 120° Cels.

p	v	—A
832	399,6	8,93
1547	210,5	
909	365,2	9,15
1678	193,4	
1002	330,5	8,52
1834	176,4	
1113	296,1	7,92
2020	159,3	
1254	261,9	7,60
2248	142,1	
1435	227,6	7,88
2536	125,0	
		8,33

t = 140° Cels.

p	v	—A
838	417,1	6,98
1632	210,6	
956	365,4	7,89
1770	193,5	
1053	330,7	7,52
1933	176,5	
1172	296,3	7,28
2133	159,3	
1321	262,1	7,19
2377	142,2	
		7,42

t = 160° Cels.

p	v	—A
847	434,7	7,24
1716	210,7	
958	382,8	6,66
1861	193,6	
1107	330,9	6,83
2036	176,6	
1233	296,4	6,72
2247	159,4	
1388	262,2	6,47
2503	142,3	
1591	227,8	6,50
2825	125,2	
		6,71

t = 180° Cels.

p	v	—A
963	400,2	6,78
1800	210,8	
1051	365,7	6,76
1951	193,7	
1159	331,1	6,32
2135	176,7	
1290	296,6	5,84
2358	159,5	
1455	262,4	6,43
2625	142,3	
		6,57

t = 200° Cels.

p	v	—A
964	417,8	6,11
1744	228,1	
1098	366,0	6,30
1880	211,0	
1209	331,2	5,83
2041	193,8	
1349	296,8	6,19
2233	176,7	
1521	262,5	5,80
2466	159,6	
		6,05

t = 220° Cels.

p	v	—A
966	435,4	5,94
1820	228,2	
1092	383,4	5,37
1963	211,0	
1261	331,4	5,38
2130	193,9	
1407	297,0	5,72
2332	176,8	
1587	262,6	5,59
2573	159,7	
		5,60

t = 250° Cels.

p	v	—A
854	523,0	4,18
1686	262,8	
915	488,2	4,96
1934	228,3	
1025	435,8	5,17
2088	211,2	
1161	383,6	4,51
2269	194,0	
1340	331,6	4,51
2180	177,0	
1495	297,2	4,72
2740	159,8	
		4,68

t = 280° Cels.

p	v	—A
876	540,8	4,31
1786	263,0	
970	488,5	5,06
2049	228,5	
1084	436,1	4,64
2213	211,4	
1230	384,0	3,94
2402	194,2	
1420	331,9	4,25
2631	177,1	
		4,44

Zusammenstellung

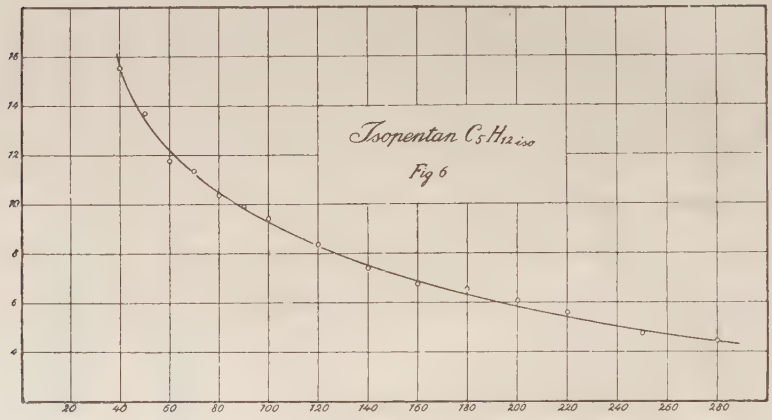
t° Cels.	Tals.	—A
40	313	15,50
50	323	13,71
60	333	11,67
70	343	11,34
80	353	10,34
90	363	9,90
100	373	9,39
120	393	8,33
140	413	7,42
160	433	6,74
180	453	6,57
200	473	6,05
220	493	5,60
250	523	4,68
280	553	4,44

Aus den Tabellen ist ersichtlich, dass die von der Theorie behauptete Konstanz der Werte *A* sich in befriedigender Weise bestätigt findet. Die Werte zeigen keine systematischen Abweichungen, sondern nur Schwankungen unregelmässiger Natur von teilweise sehr geringem Betrage.

Um die wahrscheinlichsten Werte von *A* für die verschiedenen Temperaturen zu erhalten und auch ihre Abhängigkeit von der Temperatur deutlich zu machen, wurden die berechneten Mittelwerte auf Koordinatenpapier aufgetragen und durch eine Kurve verbunden. Die graphische Darstellung (Fig. 6) ergibt eine ganz gute Anschmiegung der Punkte an die gezeichnete Kurve.

Nimmt man jeweils für drei verschiedene Temperaturen die *A*-Werte aus der graphischen Darstellung und setzt sie in die Gleichung (γ) ein, so lässt sich aus dieser Gleichung mit Hilfe einer Näherungsrechnung der nummerische Wert von *C b* erechnen und damit dann aus den Gleichungen δ, ε und β die nummerischen Werte der Konstanten a, *d* und *b*.

Der Wert der Konstanten R kann aus den p- und v-Werten mit Hilfe der Gleichung (α) direkt berechnet werden. Sein Mittelwert



nähert sich mit der Anzahl der Beobachtungen immer mehr dem theoretischen Wert von R. Es wurde deshalb in den Rechnungen derjenige Wert von R verwendet, der sich aus dem Molekulargewichte des Isopentans und der absoluten Gaskonstanten ergibt.

So erhalten wir bei Isopentan für die Konstanten folgende nummerischen Werte:

$$C = 350 \qquad a = 8{,}35 \qquad d = 6{,}80$$

$$b = 1{,}55 \qquad R = 864{,}5$$

Um ein anschauliches Bild von der Grösse der Wirkungsphäre der Kohäsionskräfte zu erhalten, wollen wir ihren Radius im Ver-

---

Es sei noch erwähnt, dass C sich nicht sehr genau bestimmen lässt, weil der Ausdruck

$$\frac{e^{\frac{C}{T_1}} - e^{\frac{C}{T_2}}}{e^{\frac{C}{T_1}} - e^{\frac{C}{T_3}}}$$

seinen Wert nur wenig ändert, wenn man für C verschiedene Werte einsetzt. Glücklicherweise hat aber, wie die Rechnung zeigt, die Unsicherheit von C nur einen sehr geringen Einfluss auf die Werte der Konstanten a, d und b, geschweige denn auf die dritten Wurzeln dieser Ausdrücke, die uns ja das Verhältnis des Radius der Wirkungssphäre zum Moleküldurchmesser liefern. Es ist übrigens zu erwarten, dass sich bei Übertragung unserer Hypothese auf die Theorie der inneren Reibung diese Grösse direkter aus dem Temperaturkoeffizienten derselben berechnen lässt.

hältnis zum Molekül durchmesser bestimmen. Die Grössen a und b sind die Abkürzungen für die Ausdrücke:

$$a = \frac{2}{3} \pi N a^3; \quad b = \frac{2}{3} \pi N \sigma^3$$

also ist $\frac{a}{\sigma} = \sqrt[3]{\frac{a}{b}} = \sqrt[3]{\frac{8{,}35}{1{,}55}}$ das ergibt

$$a = 1{,}75\, \sigma$$

Wir sehen also hier, dass unsere Erwartungen sich vollständig erfüllen; dass die Anziehungskraft eines Moleküls sich wirklich nur auf unmittelbar benachbarte Moleküle erstreckt. Die Grössenverhältnisse werden durch Fig. 7 anschaulich wiedergegeben.

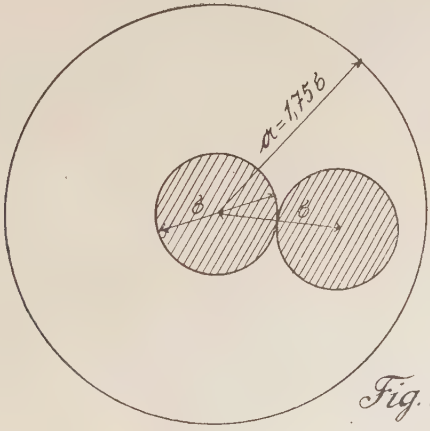


Fig. 7.

Es ist nun auch interessant, den absoluten Wert von c zu bestimmen. Wir bezeichneten oben (S. 17) mit c den Ausdruck

$$c = \int_a^{a+\varepsilon} F(r)\, dr$$

c bedeutet also die Arbeit, welche geleistet werden muss, wenn zwei durch gegenseitige Anziehung verbundene Moleküle getrennt werden. Wir führten ein:

$$C = \frac{N\,c}{R} \quad \text{also} \quad c = \frac{R\,C}{N}$$

und erhalten c in Erg, wenn wir die Grössen R und N auf die Einheiten des C. G. S.-Systems beziehen.

In absoluten Einheiten, Druck in Dyn pro cm^2 und Volumen in cm^3 ergibt sich:

$$R = 8{,}319 \cdot 10^7 \; Erg^1).$$

N bezeichnet die Anzahl der Moleküle im Mol. Nach dem von Planck[2]) aus der Strahlungstheorie gefundenen Werte ist die Zahl der Moleküle im cm^3

$$2{,}76 \cdot 10^{19}$$

also sind im Mol. $22\,400 \cdot 2{,}76 \cdot 10^{19}$ Moleküle.

Setzen wir diese Werte ein, so ergibt sich:

$$c = 4{,}69 \cdot 10^{-14} \; Erg.$$

Dass dieser Wert von der richtigen Grössenordnung ist, wird bei der Bestimmung der Verdampfungswärme gezeigt werden.

Um die Genauigkeit und den Gültigkeitsbereich unserer Zustandsgleichung zu prüfen, sind aus gegebenen Volumina jeweils mit Hilfe unserer Zustandsgleichung die zugehörigen p-Werte berechnet worden.

Die Berechnungen sind durchgeführt worden für den ganzen Temperaturbereich und für die verschiedensten Werte der Volumina. Zum Vergleich sind jeweils die experimentell gefundenen p-Werte beigefügt und diejenigen, welche die Gleichung von van der Waals liefert; in den letzten zwei Kolonnen finden sich dann die Abweichungen der berechneten Werte von den experimentell gefundenen.

---

[1]) J. P. Kuenen. Die Zustandsgleichung, p. 13. Brswg. 1907.

[2]) W. Nernst. Theoretische Chemie, p. 438. Stuttgart. 1909.

Die Resultate finden sich in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Dabei enthält:

Kolonne t . . . . Temperatur in ° Cels.
„ T . . . „ in abs. Mass.
„ v . . . beobachtetes Volumen in cm^3.
„ $p\ ber$ . . berechneter Druck nach der neuen Gleichung.
„ $p\ beob.$. beobachteter Druck in mm Hg.
„ p w . . berechneter Druck nach der Gleichung von Waals.
„ F . . . Fehler in mm Hg der neuen Gleichung.
„ F w . . „ „ „ „ nach der Gleichung von Waals.

Für die Gleichung von van der Waals habe ich für a und b diejenigen Werte gewählt, welche aus den kritischen Daten erhalten werden, nämlich[1]):

$$a = 267{,}9 \cdot 10^4;\ b = 1{,}99$$

t	T	v	p ber.	p beob.	p w	F	F w
50	323	330,0	817	814	827	— 3	— 13
		261,4	1021	1015	1037	— 6	— 22
		227,2	1266	1158	1188	— 8	— 30
		175,9	1481	1471	1519	— 10	— 48
		170,3	1527	1514	1567	— 13	— 53
60	333	330,1	843	839	853	— 4	— 14
		227,3	1205	1199	1226	— 6	— 27
		176,1	1532	1524	1566	— 8	— 42
		141,9	1870	1857	1924	— 13	— 67
		136,2	1941	1927	2000	— 14	— 73
		130,6	2017	2001	2081	— 16	— 80
80	353	330,2	896	893	905	— 3	— 12
		227,4	1283	1277	1305	— 6	— 28
		176,1	1635	1627	1666	— 8	— 39
		141,9	2012	1986	2045	— 26	— 59
		108,0	2564	2552	2648	— 12	— 96
		79,99	3339	3321	3494	— 18	—173

[1]) Ph. A. Guye & L. Friderich, Arch. Genève, (4.) 9, p. 505. 1900.

t	T	v	p ber.	p beob.	p w	F	w
100	373	330,4	949	947	957	— 2	— 10
		227,5	1361	2357	1378	— 4	— 21
		142,1	2125	2120	2166	— 5	— 46
		108,1	2733	2727	2808	— 6	— 81
		62,28	4427	4432	4658	+ 5	—226
		50,35	5255	5271	5611	+ 16	—340
120	393	330,5	1003	1002	1010	— 1	— 8
		227,6	1440	1435	1454	— 5	— 19
		176,4	1838	1834	1862	— 4	— 28
		108,2	2899	2902	2977	+ 3	— 75
		85,72	3586	3590	3694	+ 4	—104
		40,86	6646	6717	6963	+ 71	—246
140	413	330,7	1055	1053	1062	— 2	— 9
		227,7	1510	1513	1530	+ 3	— 17
		142,2	2379	2377	2405	— 2	— 28
		108,2	3070	3071	3132	+ 1	— 61
		63,34	4968	5000	5152	+ 32	—152
		21,93	10695	11375	12335	+680	—940
180	453	452,3	854	853	857	— 1	— 4
		210,8	1803	1800	1816	— 3	— 16
		108,3	3404	3405	3455	+ 1	— 50
		63,4	5555	5590	5714	+ 35	—124
		45,67	7381	7484	7685	+103	—201
		36,20	8916	9122	9408	+206	—286
		22,01	12645	13480	14043	+845	—563
220	493	331,4	1265	1261	1269	— 4	— 8
		228,2	1823	1820	1832	— 3	— 12
		142,5	2876	2877	2898	+ 1	— 21
		108,4	3732	3738	3776	+ 6	— 38
		63,46	6136	6176	6268	+ 40	— 92
		19,66	15634	16880	17199	+1246	—319

Aus der Zusammenstellung ist ersichtlich, dass sich unsere Erwartungen erfüllt haben. Im ganzen Temperaturbereich schliesst

sich im Gebiete der schwachen Kompression die Zustandsgleichung den experimentellen Daten viel besser an, als die van der Waals'sche Zustandsgleichung, während bei höheren Drucken, d. h. etwa von 12 Atmosphären an, die letztere genauer ist, ein Resultat, das wir auch voraus sahen.

Dasselbe Resultat werden wir auch erhalten, wenn wir die Zustandsgleichung an Äther und Schwefelkohlenstoff prüfen. Vorher möchte ich noch auf eine schöne Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie hinweisen, die sich aus Mangel an ausreichendem Material nur bei Isopentan prüfen lässt.

4. Der Spannungskoeffizient.

Man kann aus unserer Zustandsgleichung durch Differentiation den Spannungskoeffizienten[1])

$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ folgendermassen erhalten:

Die Formulierung (I) unserer Zustandsgleichung lautet:

$$p\,v = R\,T + \frac{R\,T}{v}\,\mathrm{a} - \frac{R\,T}{v}\,d\,e^{\frac{C}{T}}$$

Daraus berechnet sich $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$, was bedeuten soll: die partielle Ableitung von p nach T bei konstantem v:

$$v\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v}\left\{v + \mathrm{a} - d\,e^{\frac{C}{T}} + d\,e^{\frac{C}{T}}\frac{C}{T}\right\}$$

und es ergibt sich für den Spannungskoeffizienten:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{v^2}\left(v + a - de^{\frac{C}{T}}\left\{1 - \frac{C}{T}\right\}\right) \quad \text{(IV)}$$

[1]) M. Planck, Thermodynamik, zweite Auflage, p. 7. Leipzig 1905.

Man sieht also, dass nach unserer Zustandsgleichung der Spannungskoeffizient eine Funktion der Temperatur ist. Nach der van der Waals'schen Gleichung ist er konstant, denn man hat aus:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

$$\left(\frac{\delta p}{\delta T}\right)_v = \frac{R}{v - b} = \text{konst.}$$

5. Prüfung des Spannungskoeffizienten an Isopentan.

Dass der Spannungskoeffizient $\left(\frac{\delta p}{\delta T}\right)_v$ nicht konstant ist, sondern sich mit der Temperatur ändert, wurde meines Wissens zum erstenmal von Young an seinen Beobachtungen an Isopentan nachgewiesen.[1]) Young schliesst aus seinen Tabellen über diese Abhängigkeit wörtlich folgendes:

„Aus den vorstehenden Tabellen ergibt sich, dass die Werte von $\frac{dp}{dT}$ (b) angenähert, aber nicht vollständig konstant sind. Für Volumina unterhalb 4,6 cm (kritisches Volumen von 1 gr = 4,266 cm) wachsen die Werte von b mit steigender Temperatur, während bei den grösseren Volumina (bis zu ca. 400 cm) dieselben abnehmen. Bei noch grösseren Volumina scheinen sie konstant zu sein.

Die Abweichungen von der Konstanz, welche b aufweist, sind viel zu regelmässig, um experimentellen Fehlern zugeschrieben zu werden." . . . . .

. . . . . „Ebenfalls beachtenswert ist die Tatsache, dass die Änderungen von b mit steigender Temperatur kleiner werden etc. . . . ."

Ich habe nun mit Hilfe der Formel (IV) und den nummerischen Werten der Konstanten a, d, c und R die Spannungskoeffizienten für die verschiedenen Temperaturen bei mehreren konstant gehaltenen Werten der Volumina ausgerechnet. Die Resultate sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. In der Kolonne „beob." finden sich jeweils die von Young aus den beobachteten p-Werten berechneten Werte von $\frac{\delta p}{\delta T}$ und zwar ist $\frac{\delta p}{\delta T}$ berechnet aus den p-Werten bei zwei verschiedenen Temperaturen.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie, **29**, p. 232 und 233. 1899.

Die Zahlen der Tabellen zeigen, dass unsere Zustandsgleichung die oben von Young gezogenen Schlüsse tatsächlich zulässt.[1]) Bei grössern Volumina, um die es sich hier ja allein handeln kann, nimmt $\frac{\partial p}{\partial T}$ mit steigender Temperatur ab und auch die Änderungen von $\frac{\partial p}{\partial T}$ werden mit steigender Temperatur kleiner; je grösser die betrachteten Volumina sind, desto geringer sind auch die Abweichungen.

Aus dieser sehr empfindlichen Prüfung kann man schliessen, dass unsere Zustandsgleichung die Abhängigkeit des Druckes von der Temperatur sehr gut wiedergibt. Dass die Volumenabhängigkeit genauer ist, durften wir gar nicht erwarten; es ist daher eher erstaunlich, dass auch die Zahlenwerte von $\frac{\partial p}{\partial T}$ bis zu ausserordentlich kleinen Volumina ziemlich übereinstimmen.

Vergleich der berechneten Werte von $\frac{\partial p}{\partial T}$ mit den von Young aus den p-Werten empirisch aufgestellten.

	5 cm³		7,5 cm³		10 cm³		20 cm³	
t⁰ Cels.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.
140	378		207		138		56,0	
150	368		202		135		55,4	63,0
160	360		198		133		54,9	57,5
170	353		196		131		54,5	57,0
180	347		193		129		54,1	58,0
190	339	330	189	196	128	140	53,7	56,5
200	333	329	187	196	127	135	53,3	56,0
210	329	323	185	193	125	132	52,9	58,0
220	323	327	182	194	124	132	52,5	56,0
230	318	328	180	193	123	134	52,2	55,0
240	316	331	178	191	122	132	52,0	54,0
250	312	324	177	184	121	128	51,9	
260	308	323	175	190	120	131	51,7	
270	305		173	179	119	124	51,5	54,5
280	302		172		119		51,3	

Die Kolonne „beob." konnte nicht vollständig ausgefüllt werden, weil zum Teil das dazu nötige Beobachtungsmaterial fehlt.

[1]) Um die Abweichungen bei kleinen Valumia ins richtige Licht zu setzen, dürfte vielleicht noch hervorgehoben werden, dass es sich hier um Drucke von 40–50 Atmosphären handelt.

	40 cm³		80 cm³		100 cm³		180 cm³	
t° C.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.
50	27,0		12,15		9,50		5,07	5,30
60	26,6		12,05		9,45		5,05	5,30
70	26,3		11,99		9,40	10,5	5,03	5,00
80	26,0		11,91	13,1	9,35	9,7	5,01	4,90
90	25,7		11,84	11,3	9,30	9,7	5,00	5,20
100	25,5		11,78	13,3	9,27	9,8	5,00	
110	25,3	26,0	11,72	12,2	9,24	9,7	4,99	5,05
120	25,1	27,0	11,67	11,8	9,22	9,5	4,98	
130	24,9	26,5	11,63	11,7	9,20	9,1	4,97	5,00
140	24,7	26,0	11,59		9,18		4,96	
150	24,6	25,5	11,55	12,0	9,15	9,45	4,95	4,95
160	24,5	25,0	11,52		9,12		4,95	
170	24,4	25,0	11,50	11,35	9,10	8,75	4,94	5,05
180	24,3		11,48		9,07		4,94	
190	24,2	24,5	11,45	11,75	9,05	9,40	4,93	4,90
200	24,1		11,43		9,04		4,93	
210	24,0	25,5	11,41	11,80	9,03	9,40	4,93	4,80
220	23,9		11,38		9,02		4,92	
230	23,8	24,8	11,36	11,07	9,01	8,90	4,92	4,83
240	23,8		11,34		9,00		4,92	
250	23,7	25,2	11,32		8,99		4,92	
260	23,7		11,31	12,00	8,98	9,25	4,91	4,97
270	23,6	27,0	11,30		8,97		4,91	
280	23,6		11,30		8,97		4,91	

6. Prüfung an Aether $(C_2 H_5)_2 O$.

In derselben Weise wie bei Isopentan wurde die Zustandsgleichung an den Beobachtungen von Ramsay und Young an Äther geprüft. Auch hier wurden zur Bestimmung der Werte von A die p und v-Werte so kombiniert, dass die Volumenunterschiede möglichst gleichmässig waren.

t = 100° Cels.

p	v	—A
2978	94,63	8,45
3818	71,48	
3150	88,89	8,88
4099	65,63	
3334	83,14	8,34
4432	59,84	
2978	94,63	8,41
4432	59,84	
2978	94,63	8,56
4265	62,73	
2893	97,51	8,49
4099	65,63	
		8,52

t = 150° Cels.

p	v	—A
3375	97,63	6,62
5034	62,81	
3564	91,87	6,28
5481	57,02	
3781	86,13	6,20
6024	51,23	
4027	80,35	6,07
6674	45,43	
3375	97,63	6,34
6674	45,43	
		6,30

t = 175° Cels.

p	v	—A
3589	97,69	5,04
4987	68,69	
3803	91,93	5,59
5396	62,85	
4035	86,18	4,98
5903	57,06	
4035	86,18	5,23
6485	51,26	
4307	80,40	5,19
7208	45,46	
4626	74,56	5,51
6485	51,26	
		5,26

t = 185° Cels.

p	v	—A
3692	97,72	5,04
5811	59,97	
3915	91,95	5,18
7434	45,47	
4151	86,21	4,94
10284	31,12	
4764	74,58	5,08
7434	45,47	
		5,06

t = 190° Cels.

p	v	—A
4210	86,21	4,92
7549	45,47	
4828	74,59	4,83
10455	31,12	
5902	59,97	4,64
12335	25,44	
4210	86,21	4,78
10455	31,12	
4828	74,59	5,08
7549	45,47	
4210	86,21	4,62
5902	59,97	
		4,81

t = 195° Cels.

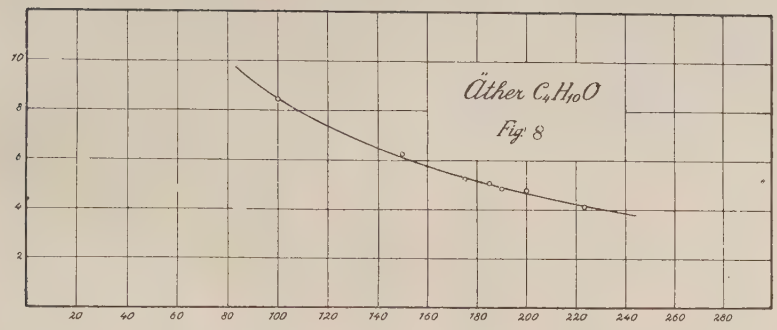
p	v	—A
4007	91,97	4,76
7651	45,48	
4260	86,42	4,72
10631	31,12	
4884	74,60	4,90
7651	45,48	
4007	91,97	4,67
5969	59,98	
		4,76

t = 223,25° Cels.

p	v	—A
4044	97,81	4,35
6412	60,02	
4289	42,04	4,14
6412	60,02	
4870	80,50	4,09
8260	45,51	
5232	74,65	4,16
8260	45,51	
4044	97,81	3,81
5232	74,65	
		4,11

Zusammenstellung

t° Cels.	T abs.	—A
100	373	8,52
150	423	6,30
175	448	5,26
185	458	5,06
190	463	4,81
295	468	4,76
223,25	496,25	4,11



Es ergaben sich dabei für die Konstanten folgende nummerischen Werte:

$$C = 820 \qquad d = 1{,}15 \qquad a = 1{,}86$$

$$b = 0{,}71 \qquad R = 832{,}01$$

$$a = 1{,}4\ \sigma$$

$$c = 11{,}1 \cdot 10^{-14}\ Erg.$$

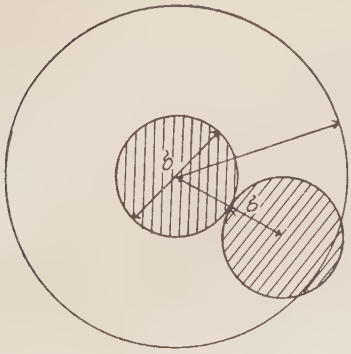


Fig. 9.

t	T	v	p ber.	p beob.	p w.	F	F w.
100	373	97,51	2905	2893	2989	— 12	— 96
		86,02	3251	3243	3360	— 8	—117
		74,42	3694	3668	3839	— 26	—171
		59,84	4449	4432	4675	— 17	—243
		54,06	4837	4820	5115	— 17	—295

t	T	v	p ber.	p beob.	p w.	F	F w
175	448	97,69	3608	3589	3635	— 19	— 44
		74,56	4643	4626	4690	— 17	— 63
		57,06	5924	5903	6006	— 21	—103
		39,68	8051	8065	8311	+ 14	—246
		28,27	10707	10715	11070	+ 8	—355
		19,73	13806	14021	14608	+215	—587
		14,02	16512	17304	18265	+792	—961
		11,16	17501	19354	20574	+1853	—1220
190	463	86,21	4215	4210	4244	— 5	— 34
		59,97	5903	5902	5954	— 1	— 52
		45,47	7559	7549	7664	— 10	—115
		31,12	10424	10455	10662	+ 31	—207
		25,44	12241	12335	12577	+ 94	—242
		19,74	14685	14930	15303	+245	—373
		11,16	19378	21288	21872	+1910	—584

7. Prüfung an Schwefelkohlenstoff CS_2.

Die Prüfung an Schwefelkohlenstoff, die in gleicher Weise durchgeführt wurde, wie diejenige an den beiden andern Substanzen, liefert im Wesentlichen dieselben Resultate. Die Werte von A zeigen die Konstanz in befriedigender Weise und schmiegen sich wie aus der graphischen Darstellung zu entnehmen ist, einer Kurve vom selben Charakter wie die früheren ziemlich gut an.

Für die nummerischen Werte der Konstanten erhalten wir:

$$C = 400 \qquad d = 2{,}25 \qquad a = 1{,}75$$

$$b = -0{,}5 \qquad R = 820{,}0$$

$$c = 5{,}4 \cdot 10^{14}\ Erg.$$

Mit Ausnahme von b zeigen diese Werte dieselben Verhältnisse wie wir sie bei Isopentan und Äther fanden. Die Grössen sind alle von derselben Grössenordnung wie früher; für b jedoch erhalten wir

einen negativen Wert, was physikalisch keinen Sinn hat. Das absurde Resultat lässt sich vielleicht dadurch erklären, dass gerade bei Molekülen mit sehr geringer Atomzahl wie $C\,S_2$ die Abweichung von der hypothetisch zugrunde gelegten Kugelgestalt zu beträchtlich ist, während Moleküle mit grosser Atomzahl wie $C_5\,H_{12}$ und $(C_2\,H_5)_2O$ eher noch Kugelgestalt haben.

t = 57,08° Cels.

p	v	—A
336,5	798,3	7, 51
699,0	380,3	
441,0	607,4	7,05
899,0	294,3	
336,5	798,3	6,71
1071,0	246,1	
		7,09

t = 78,82° Cels.

p	v	—A
396	720,3	6,14
548	520,3	
714	398,3	6,54
982	287,7	
1147	245,3	5,58
1599	74,3	
		6,09

t = 99,24° Cels.

p	v	—A
416	726,3	5,00
1615	183,3	
724	416,2	5,36
2153	136,2	
1096	273,3	5,14
2469	118,3	
1346	221,4	4,81
2864	101,3	
1615	183,3	4,76
3121	92,32	
2153	136,2	5,09
3344	85,68	
		5,03

t = 130,48° Cels.

p	v	—A
672	486,4	4,32
3266	96,45	
1002	325,3	4,56
3697	84,57	
1544	0,0	4,87
4340	71,26	
2002	160,4	4,57
5576	54,27	
2734	116,3	4,62
6318	47,28	
3266	96,45	4,64
6449	46,16	
		4,60

t = 159,10° Cels.

p	v	—A
828	421,5	3,67
4681	71,35	
1910	181,3	4,07
5655	58,27	
2486	138,3	3,93
7734	41,39	
3460	98,31	4,06
10172	30,20	
4681	71,35	3,97
10616	28,70	
1910	181,3	3,98
7734	41,39	
		3,95

t = 171,52° Cels.

p	v	—A
1718	208,5	3,99
7942	41,56	
2893	121,6	3,76
9780	32,86	
3966	87,65	3,78
12389	24,87	
4840	71,12	3,77
12816	23,89	
2893	121,6	3,52
4840	71,12	
4840	71,12	3,83
9780	32,86	
		3,77

t = 183,48° Cels.

p	v	—A
890	415,3	3,40
4100	87,35	
2751	132,2	3,78
6866	50,42	
4100	87,35	3,51
11205	29,31	
6866	50,42	3,48
14410	21,65	
2751	132,2	3,64
7912	43,27	
		3,56

t = 193,05° Cels.

p	v	—A
1068	354,3	3,54
7415	47,67	
2446	152,4	3,50
7415	47,67	
3962	92,22	3,43
14791	21,61	
3962	92,22	3,15
7415	47,67	
1068	354,3	3,55
14791	21,61	
		3,43

t = 209,32° Cels.

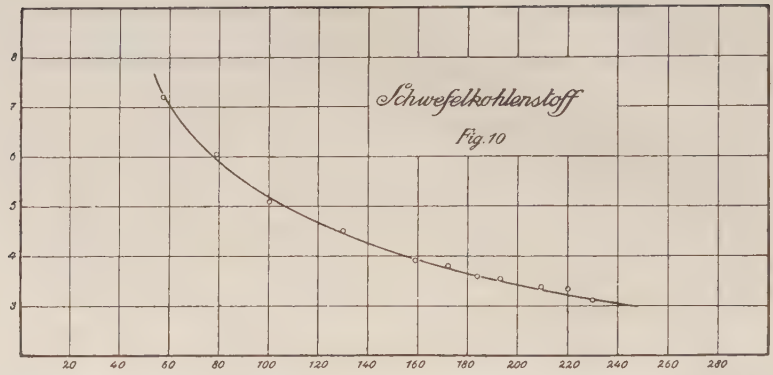
p	v	—A
1933	201,3	3,48
3741	102,3	
3741	102,3	3,38
6600	56,35	
6600	56,35	3,28
11303	31,26	
1933	201,3	3,41
6600	56,35	
3741	102,3	3,32
12303	31,26	
		3,37

t = 229,41° Cels.

p	v	—A
1305	312,9	3,11
2757	146,4	
2757	70,46	2,95
5570	40,02	
9480	40,02	3,04
17123	20,41	
2757	146,4	3,22
9480	40,02	
5570	70,46	3,02
17123	20,41	
		3,07

Zusammenstellung

t° Cels.	T abs.	—A
57,08	330,08	7,09
78,82	351,82	6,09
99,24	372,24	5,03
130,48	403,48	4,60
159,10	432,10	3,95
171,52	444,52	3,77
183,48	456,48	3,56
193,05	466,05	3,43
209,32	482,32	3,37
229,41	502,41	3,07



t	T	v	p ber.	p beob.	p w	F	F w
57,08	330,08	1031,4	261,8	261,5	262,3	— 0,3	— 0,8
		574,8	267,1	466	469	— 1	— 3
		380,3	702	699	706	— 3	— 7
		294,3	1077	1071	1086	— 6	—15
		246,0	904	899	911	— 5	—12
99,24	372,24	726,3	416	416	419	— 0,4	— 3
		416,2	725	724	728	— 1	— 4
		273,3	1098	1096	1104	— 2	— 8
		160,3	1846	1842	1872	— 4	—30
		101,3	2872	2864	2887	— 8	—23
		85,68	3364	3344	3442	—20	—98
159,1	432,1	280,2	1246	1243	1254	— 3	—11
		106,3	3210	3208	3261	— 2	—53
		41,34	7751	7734	8096	—17	—362
		30,20	10204	10172	10850	—32	—688
		28,70	10650	10616	11362	—34	—746
217,35	490,35	306,2	1298	1295	1304	— 3	— 9
		167,3	2356	2350	2378	— 6	—28
		123,7	3162	3159	3337	— 3	—178
		71,26	5380	5376	5487	— 4	—111
		53,26	7075	7075	7275	—	—200
		40,66	9080	9110	9428	—30	—318
		10,64	25780	26903	31310	+1123	—4407

8. Die Grössenordnung der Verdampfungswärme.

Es soll hier gezeigt werden, wie aus unsern Resultaten über die Grösse der Wirkungsphäre und die Grösse der potentiellen Energie der Kohäsions-Kräfte die innere Verdampfungswärme annähernd berechnet werden kann. Die innere Verdampfungswärme ist bekanntlich die Arbeit, welche geleistet werden muss um die Moleküle auseinanderzureissen. Die Arbeit c, die nötig ist um 2 Moleküle auseinanderzureissen, kennen wir; es bleibt uns nur noch zu bestimmen, wie viele Moleküle auseinandergerissen werden müssen, wenn etwa 1 Gr. einer Substanz verdampft werden soll. Diese Anzahl und damit die Verdampfungswärme hängt natürlich ab von der Temperatur, denn die Dichte der Moleküle nimmt ja mit steigender Temperatur ab.

Ich werde die Betrachtung an Äther durchführen, da für denselben die Verdampfungswärmen bei verschiedenen Temperaturen bekannt sind, und die Berechnungen auf 1 Gramm der Substanz beziehen.

Die Anzahl der Moleküle N' in 1 Gramm beträgt:

$$\frac{6{,}2 \cdot 10^{23}}{M} = N'$$

wo $6{,}2 \cdot 10^{23}$ die Anzahl der Moleküle im Mol ist und M das Molekulargewicht bedeutet.

Da 1 Gramm flüssiger Äther bei 0^0 1,361 cm³ einnimmt, die Wirkungsphären von 1 Gramm nach unseren Berechnungen aber ein Volumen von 1,86 cm³ ausmachen, so befinden sich alle Moleküle innerhalb von Wirkungsphären, wenn wir die Voraussetzung machen, dass die Moleküle in der Flüssigkeit gleichmässig verteilt seien. Wir haben jetzt nur noch auszurechnen, wieviel Moleküle bei dieser Voraussetzung durchschnittlich auf eine Wirkungsphäre kommen. Wären die Moleküle so dicht beieinander als nur möglich, so würden sie annähernd das Volumen $\frac{b}{4}$ einnehmen; denn b bedeutet das vierfache Volumen aller Moleküle. Da aber nach unseren Resultaten die Kohäsionskraft nur auf die unmittelbar benachbarten Moleküle wirkt, so wäre jedes Molekül annähernd mit 26 andern in Wechselwirkung, da wir es als das mittlere eines Würfels von der Kantenlänge 3σ betrachten können.

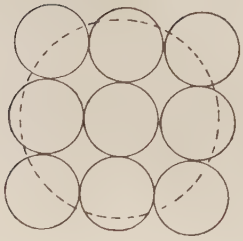


Fig. 11.

Für diesen Fall hätten wir also für die Verdampfungswärme D', wenn wir noch beachten, dass wir durch 2 zu dividieren haben (da ja jedes Molekül zweimal gezählt wurde):

$$D' = \frac{26 \cdot c\,N'}{2}$$

In Wirklichkeit sind aber die Moleküle soviel Mal weiter auseinander, als $\frac{b}{4}$ im spezifischen Volumen v enthalten ist. Bezeichnet v_t das spezifische Volumen bei t^0, so erhalten wir für die Verdampfungswärme

$$D_t = \frac{26 \cdot c\,N' \cdot b}{2 \cdot 4 \cdot v_t}$$

Wir erhalten D in kleinen Kalorien, wenn wir c in *Erg* ausdrücken und obigen Wert dividieren durch

$$1\ kl.\ Kal. = 4{,}19 \cdot 10^7\ Erg.$$

Da für Äther $(C_2H_5)_2\,O$ $M = 74{,}1$ und $b = 0{,}71$ ist, erhalten wir:

$$D = \frac{26 \cdot 11{,}1 \cdot 10^{14} \cdot 6{,}2 \cdot 10^{23} \cdot 0{,}71}{2 \cdot 4 \cdot 74{,}1 \quad 4{,}19 \cdot 10^7 \cdot v_t} = 50{,}6\ \frac{1}{v_t}\ kal.$$

Man erhält daraus:

D_0	$= 37{,}0$ *kal.*	wobei v_0	$= 1{,}361$ cm³
D_{50}	$= 34{,}2$ „	v_{50}	$= 1{,}473$ „
D_{100}	$= 30{,}8$ „	v_{100}	$= 1{,}635$ „
D_{120}	$= 28{,}9$ „	v_{120}	$= 1{,}744$ „

In der folgenden Tabelle sind die so erhaltenen Werte verglichen mit den Werten, welche Chwolson[1]) für diese Temperaturen angibt.

t	D beob.	D ber.	Quot.
0°	86,5	37,0	2,33
50°	79,4	34,2	2,32
100°	68,7	30,8	2,23
120°	63,6	28,9	2,20

Wir sehen, dass die so erhaltenen Werte von der richtigen Grössenordnung sind, nur um einen konstanten Faktor zu klein. Die Temperaturabhängigkeit wird demnach auf diese Weise ziemlich richtig wiedergegeben. Dass die Werte zu klein sind, war auch zu erwarten; denn wir nahmen ja an, dass jeder Teil des Raumes der Flüssigkeit gleich wahrscheinlich ist, während doch der von den Molekülen selbst eingenommene Teil des Raumes die Wahrscheinlichkeit 0 hat.

[1]) Chwolson, Lehrbuch der Physik, III. Band p. 659. 1905.

Zusammenfassung der Resultate.

Es wurde eine neue Hypothese über die molekularen Anziehungskräfte gemacht und auf Grund derselben eine Zustandsgleichung für schwach komprimierte Gase abgeleitet, deren Konstanten eine direkte physikalische Bedeutung haben.

Die Gleichung wurde an Äther, Isopentan und Schwefelkohlenstoff geprüft und die Resultate mit denjenigen der van der Waals'schen Gleichung verglichen.

Es ergaben sich aus dieser Vergleichung und den nummerischen Werten der Konstanten folgende Resultate:

1. Die neue Zustandsgleichung ist im Gebiete der schwachen Kompression, d. h. bis zu Drucken von ca. 10 Atm. genauer als die van der Waals'sche und gibt namentlich die Temperaturabhängigkeit gut.

2. Der Radius der Wirkungsphäre der Anziehungskräfte ist von der Grössenordnung des Moleküldurchmessers und die Anziehung eines Moleküls erstreckt sich deshalb nur auf die ihm unmittelbar benachbarten.

3. Die potentielle Energie der Anziehungskräfte ist von der Grössenordnung 10^{-14} bis 10^{-13} Erg.

Lebenslauf.

Ich, *Hans Kaspar Tanner*, aus Rüfenach, Kt. Aargau, wurde geboren am 2. Mai 1886 in Langdorf bei Frauenfeld. Ich bin der erste Sohn des Kaspar Tanner, Kohlenhändler in Frauenfeld und seiner Frau Sophie, geb. Braun. Nach dem Besuche der Primarschulen in Langdorf und Frauenfeld kam ich an die Thurgauische Kantonsschule in Frauenfeld, wo ich im Herbst 1905 die Maturitätsprüfung an der technischen Abteilung bestand. Die 3 folgenden Jahre studierte ich an der eidgenössischen technischen Hochschule in Zürich und zwar 2 Jahre an der mechanisch-technischen Abteilung und 1 Jahr an der mathematisch-physikalischen. Für das Wintersemester 1907/8 war ich beurlaubt und benutzte diese Zeit zur praktischen Arbeit in der Schiffbaugesellschaft A.-G. Weser in Bremen. Vom Herbst 1908 bis Frühling 1911 war ich Erzieher in einer Familie und studierte nebenbei an der zweiten philosophischen Abteilung der Universität Zürich. Im April 1911 kam ich als Assistent der physikalischen Anstalt der Universität Basel in diese Stadt und befinde mich gegenwärtig noch in dieser Stellung.

Während meines Hochschulstudiums besuchte ich bei folgenden Dozenten Vorlesungen: W. Fiedler, H. F. Weber, F. Treadwell, A. Hurwitz, M. Grossmann, F. W. Foerster, R. Saitschik, H. Wolfer, A. Heim, U. Grubenmann, A. Werner, A. Einstein, M. A. Kleiner, R. Fueter, A. Hagenbach, H. Veillon, K. Von der Mühll (†), H. Zickendraht. Ferner habe ich an den Übungen und Seminaren der Herren Professoren W. Fiedler, M. Grossmann, A. Herzog, P. Weiss, H. Wolfer, A. Einstein, R. Fueter, A. Hagenbach und K. Von der Mühll (†) teilgenommen und im chemischen Laboratorium der Universität Zürich und in den physikalischen Laboratorien der Universitäten Zürich und Basel gearbeitet.

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung von Herrn Prof. Dr. *A. Einstein*. Sie ist unter seiner Leitung im Herbst 1910 in Zürich

begonnen und unter derjenigen von Herrn Prof. Dr. *A. Hagenbach* in Basel vollendet worden.

Ich möchte nicht versäumen, an dieser Stelle allen meinen Professoren und Dozenten zu danken, insbesondere meinem lieben Lehrer, Herrn Prof. Dr. Albert Einstein. Seinem persönlichen Verkehr mit uns Studenten und seinen Vorträgen habe ich es hauptsächlich zu verdanken, dass ich mich mit so hohem Genusse dem wissenschaftlichen Studium hingab.